

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 47 013 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 47 013.3  
㉑ Anmeldetag: 15. 12. 95  
㉒ Offenlegungstag: 20. 2. 97

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 08 L 69/00  
C 08 L 55/02  
C 08 L 27/12  
C 08 L 27/18  
C 08 L 27/14  
C 08 L 27/20  
C 08 K 5/52  
C 09 K 21/14

DE 195 47 013 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

19.08.95 KR 95-25518

⑦1 Anmelder:

Cheil Industries Inc., Taegu, KR

⑦4 Vertreter:

Leyh und Kollegen, 81667 München

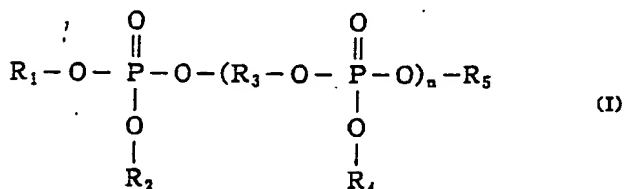
⑦2 Erfinder:

Lee, Kyu-cheol, Suwon, KR; Yang, Sam-joo, Suwon, KR; Jang, Bok-nam, Koonpo, KR

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzungen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzungen, die (A) ein Basisharz bestehend aus (a<sub>1</sub>) 80 bis 96 Gewichts-% eines thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonats und (a<sub>2</sub>) 20 bis 4 Gewichts-% eines Kernschalen-Typ-ABS-Harzes mit einem Pflöpfungindex von 40 oder höher, das durch Aufpfropfen von 25 bis 45 Gewichts-% Styrol und 10 bis 15 Gewichts-% Acrylnitril auf 45 bis 60 Gewichts-% Butadienkautschuk erhalten wird, (B) 5 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes (A) einer Phosphorverbindung und (C) 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Basisharzes (A) eines Perfluoralkanpolymers, umfassen. Die Phosphorverbindung wird durch die allgemeine Formel (I) dargestellt:



bei der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder alkylsubstituiert s C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> Aryl sind und das durchschnittliche n der Phosphorverbindung im Bereich 0,3 bis 0,8 liegt.

DE 195 47 013 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzungen und insbesondere solche zum Herstellen von Formteilen, das ein Basisharz, bestehend aus einem halogenfreien Polycarbonat und einem Kernschalentyp ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol einer Phosphorverbindung und einem Polyfluoralkanpolymer, umfassen. Die thermoplastische Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können außerdem Zusatzmittel wie anorganische Füllmittel, Hitzestabilisatoren, Farbstoffe oder Pigmente in Mengen, wie sie benötigt werden, enthalten.

Eine Zusammensetzung aus Polycarbonat zum Herstellen von Formteilen wird weitverbreitet für Automobilteile und elektrische Vorrichtungen, die eine gute Verbindung von Transparenz, hoher Schlagfestigkeit und Hitzebeständigkeit aufweisen, verwendet. Demgemäß werden andere Harze zusammen mit einem Polycarbonatharz verwendet. Eine Zusammensetzung zum Herstellen von Formteilen, die beispielsweise ein Polycarbonatharz und ein Styrolharz umfaßt, weist eine gute Verarbeitbarkeit ebenso wie eine hohe Kerbschlagfestigkeit auf.

Außerdem sollten die Zusammensetzungen aus Polycarbonat zum Herstellen von Formteilen, die für Haushaltsmaterialien bei Haushaltgeräten und Computern verwendet werden, feuerfest sein, um Feuer zu verhüten.

Zu diesem Zweck wurden halogenund/oder antimonhaltige Verbindungen verwendet, um einer thermoplastischen Zusammensetzung zum Herstellen von Formteilen eine Entflammungsverzögerung zu verleihen. In den US-Patenten Nr. 4983658 und 4883835 wird eine halogenhaltige Verbindung als Feuerhemmstoff verwendet. Die halogenhaltige Verbindung hat jedoch zur Folge, daß das Formteil seinerseits durch die Halogenwasserstoffgase, die während des Verfahrens beim Herstellen von Formteilen freigesetzt werden, korrodiert und ist infolge der giftigen Gase, die im Fall von Feuer freigesetzt werden, lebensgefährlich schädlich ist.

Das US-Patent 4692488 offenbart eine thermoplastische Zusammensetzung zum Herstellen von Formteilen, die ein halogenfreies aromatisches Polycarbonat, eine halogenfreie thermoplastische Copolymer aus Styrol und Acrylnitril, eine halogenfreie Phosphorverbindung, eine Tetrafluorethylenpolymer und Propfpolymer von ABS umfaßt. Die Verwendung einer Phosphorverbindung und eines Perfluoralkanpolymers, um einer Polycarbonat/ABS-Harzzusammensetzung Entflammungsverzögerung zu verleihen, wie sie im US-Patent Nr. 4692488 offenbart ist, verhindert das Tröpfeln von sehr heiß brennenden Partikeln während der Verbrennung. Obwohl die Harzzusammensetzung eine befriedigende Entflammungsverzögerung zur Folge hat, kann ein unbefriedigender Oberflächenriß infolge der flammenhemmenden Migration während eines Verfahrens zum Herstellen von Formteilen, genannt "Juicing", vorkommen, wobei sich die physikalischen Eigenschaften der Harzzusammensetzung verschlechtern. Um das Juicingphänomen zu verhindern, wird ein oligomeres Phosphat bei der Herstellung einer Polycarbonat/ABS-Harzzusammensetzung, wie sie in dem US-Patent Nr. 5204394 offenbart ist, verwendet. Das US-Patent Nr. 5204394 offenbart eine Polymermischung, die ein aromatisches Polycarbonat, ein styrolhaltiges Copolymer und/oder ein styrolhaltiges Propfpolymer und ein oligomeres Phosphat oder eine Mischung von oligomeren Phosphaten als Feuerhemmstoff umfaßt.

In dem oben genannten US-Patent sind typische Beispiele der Phosphorverbindung Triarylphosphate und oligomeres Phosphate. Bei dem Verfahren, bei dem Triarylphosphate verwendet werden, kommt ein Juicingphänomen während des Verfahrens zum Herstellen von Formteilen vor, weil die Triarylphosphate auf der Oberfläche dünne Schichten bilden, auf denen eine starke Spannung wirkt und wobei die Hitzebeständigkeit der Harzzusammensetzung verschlechtert wird. Auf der anderen Seite kommt bei dem Verfahren, bei dem oligomere Phosphate verwendet werden, ein Juicingphänomen nicht vor, aber das Erscheinungsbild der Formteile ist nicht gut (d. h. die Artikel weisen Farbstreifen auf). Zusätzlich ist, wenn oligomere Phosphate zu einem Harz in der gleichen Menge, wie Triarylphosphat gegeben wird, die Flammverzögerung der oligomeren Phosphate geringer, als die von Triarylphosphat.

Im Fall der Verwendung eines Basisharzes, das ein Polycarbonat, ein styrolhaltiges Ppropfcopolymer und ein styrolhaltiges Copolymer in der Harzzusammensetzung umfaßt, haben die Erfinder gefunden, daß sich die Partikel des styrolhaltigen Copolymers mit den Partikeln des styrolhaltigen Ppropfcopolymer agglomerieren. Es wird angenommen, daß das styrolhaltige Copolymer nicht so eine gute Verträglichkeit mit dem styrolhaltigen Ppropfcopolymer aufweist. Bei der Harzzusammensetzung sind die Partikel des styrolhaltigen Ppropfcopolymers nicht einheitlich verteilt, wodurch die Agglomeration bewirkt wird. Durch dieses Phänomen kann eine Harzzusammensetzung mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften nicht bereit gestellt werden, die physikalischen Eigenschaften der Harzzusammensetzung verschlechtern sich während des Verfahrens zum Herstellen von Formteilen.

Demgemäß haben die Erfinder eine neue thermoplastische Harzzusammensetzung mit einer guten Verbindung von Hitzebeständigkeit, dem Verhindern von Juicingphänomen, Verarbeitbarkeit, Erscheinungsbild und Entflammungsverzögerung entwickelt, die ein Basisharz umfaßt, das ein Polycarbonat und eine styrolhaltiges Ppropfcopolymer, eine Phosphorverbindung und ein Perfluoralkanpolymer enthält und haben eine Patentanmeldung eingereicht (koreanische Patentanmeldung Nr. 95-4542; entsprechend dem US-Aktenzeichen Nr. 08/449521).

Außerdem haben die Erfinder eine weitere neue thermoplastische Harzzusammensetzung entwickelt, das ein Basisharz umfaßt, die ein Polycarbonat und ein styrolhaltiges Ppropfcopolymer, eine Phosphorverbindung und ein Perfluoralkanpolymer enthält. Das styrolhaltige Ppropfcopolymer wird durch Aufpfropfen von Methylmethacrylat, Butylacrylat und Styrol auf Butadienkautschuk erhalten. Die neue thermoplastische Harzzusammensetzung wurde als koreanische Patentanmeldung Nr. 95-24618 eingereicht.

Für die gleichen Zwecke, wie in den oben genannten koreanischen Patentanmeldungen, haben die Erfinder eine weitere neue Harzzusammensetzung entwickelt, das die ein Basisharz umfaßt, die ein halogenfreies Polycarbonat und ein Kernschalentyp-ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) -Harz, eine Phosphorverbindung und ein

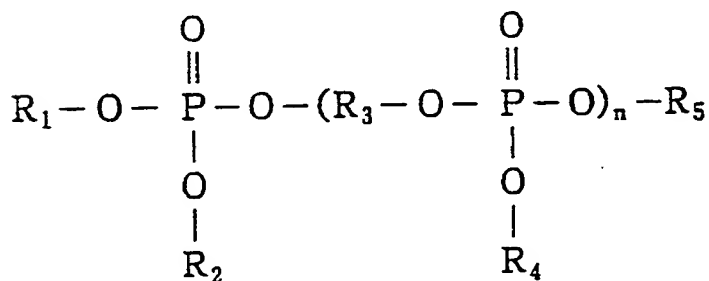
Perfluoralkanpolymer enthält.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzung mit einer guten Verbindung von Hitzebeständigkeit, dem Verhindern von Juicingphänomen, Verarbeitbarkeit und Erscheinungsbild bereitzustellen, das ein Basisharz umfaßt, das aus einem halogenfreien Polycarbonat und einem Kernschalentyp-ABS-Harz, einer Phosphorverbindung und einem Perfluoralkanpolymer besteht.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, eine feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzung bereitzustellen, deren Partikel gleichmäßig dispergiert sind, ohne daß Agglomerationen bei der Änderung von Verfahrensbedingungen bewirkt werden, die ein Basisharz umfaßt, das aus einem halogenfreien Polycarbonat und einem Kernschalentyp-ABS-Harz, einer Phosphorverbindung und einem Perfluoralkanpolymer besteht.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzung bereitzustellen, deren Formteile unabhängig von der Dicke der Teile eine gute Schlagfestigkeit aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzungen, die (A) ein Basisharz umfassen, das aus (a<sub>1</sub>) 80 bis 96 Gewichts-% eines thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonat und (a<sub>2</sub>) 20 bis 4 Gewichts-% eines Kernschalentyp-ABS-Harz mit einem Pfpindex von 40 oder höher, das durch Aufpfropfen von 25 bis 45 Gewichts-% Styrol und 10 bis 15 Gewichts-% Acrylnitril auf 45 bis 60 Gewichts-% eine Butadienkauschuks erhalten wird, (B) 5 bis 20 Gewichtsteilen einer Phosphorverbindung pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes (A) und (C) 0,1 bis 2,0 Gewichtsteilen eines Perfluoralkanpolymers pro 100 Gewichtsteile des Basisharzes (A), besteht. Das oligomere Arylphosphat wird durch die allgemeine Formel (I) dargestellt:



wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> sind unabhängig voneinander C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder alkylsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl und der durchschnittliche Wert von n der Phosphorverbindung im Bereich von 0,3 bis 0,8 liegt.

Fig. 1 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Beispiel 1 gemäß dieser Erfindung dar;

Fig. 2 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Beispiel 2 gemäß dieser Erfindung dar;

Fig. 3 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 1 gemäß dieser Erfindung dar;

Fig. 4 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 2 gemäß dieser Erfindung dar;

Fig. 5 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 3 gemäß dieser Erfindung dar und

Fig. 6 stellt eine Transmissionselektronenmikrophotographie einer Harzzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 4 gemäß dieser Erfindung dar.

Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen gemäß der Erfindung umfassen ein Basisharz (A), eine Phosphorverbindung (B) und ein Perfluoralkanpolymer (C). Die detaillierten Beschreibungen jeder dieser Verbindungen sind, wie folgt.

#### (A) Basisharz

Das in dieser Erfindung verwendete Basisharz ist eine Mischung aus einem thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonat und einem Kernschalentyp-ABS-Harz. Insbesondere besteht das Basisharz aus 80 bis 96 Gewichts-% eines thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonats und 20 bis 4 Gewichts-% eines Kernschalentyp-ABS-Harzes.

Gemäß den substituierten Gruppen des Polycarbonats können in dieser Erfindung aromatische Polycarbonate, aliphatische Polycarbonate und aromatische/aliphatische Polycarbonate und ein Polycarbonat und Mischungen der Polycarbonate verwendet werden. Aromatische Polycarbonate sind bevorzugt und aromatische Polycarbonate, die aus 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan hergestellt sind, genannt Bisphenol A, werden bevorzugt.

Es gibt zwei Typen eines styrolhaltigen Pfpocopolymers, das sind, ein Copolymer vom Hemisphärentyp und ein Copolymer vom Kernschalentyp, abhängig von der Schalenstruktur des Copolymers. Bei dieser Erfindung haben die Erfinder gefunden, daß die Harzzusammensetzung, die eine Kernschalen-Typ-ABS-Harz enthält, ausgezeichnete Eigenschaften gegenüber der Harzzusammensetzung, die ein Hemisphärentyp-ABS-Harz enthält, in der Wärmebeständigkeit, Juicingphänomen, Verarbeitbarkeit, Erscheinungsbild und Agglomeration von Partikeln aufweist.

Bei einem Verfahren zur Herstellung eines styrolhaltigen Pfpocopolymers vom Hemisphären-Typ oder

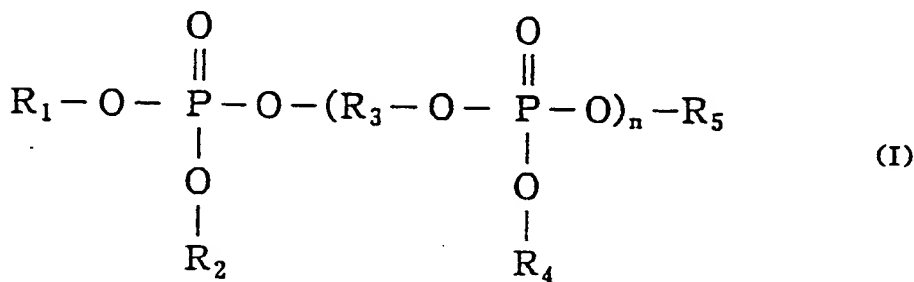
Kernschalen-Typ, die ein ABS einschließen, kann ein übliches Polymerisationsverfahren von dem Fachmann angewendet werden. Es wird bei dieser Erfindung vorzugsweise ein Emulsionspolymerisationsverfahren zur Herstellung eines Kernschalen-Typ-ABS-Harzes verwendet.

Das Kernschalen-Typ-ABS-Harz wird durch Aufpfropfen von 25 bis 45 Gewichts-% eines Styrols und 10 bis 15 Gewichts-% eines Acrylnitrils auf 45 bis 60 Gewichts-% Butadienkautschuk erhalten. Bei dieser Erfindung ist es bevorzugt, daß das Kernschalen-Typ-ABS-Harz eine Pfropfindex von 40 oder höher und einen Gelgehalt von 70 Gewichts-% oder höher aufweist, wenn das ABS-Harz in Aceton gelöst ist. Um Agglomerationen von Partikeln zu verhindern, sollte das Basisharz der vorliegenden Erfindung kein SAN (Styrol/Acrylnitril)-Harz enthalten.

Das Basisharz der Erfindung besteht aus 80 bis 96 Gewichts-% eines thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonats und 20 bis 4 Gewichts-% eines Kernschalen-Typ-ABS-Harzes. Wenn die Menge an Polycarbonat geringer als 80 Gewichts-% ist, hat die Harzzusammensetzung eine geringe Entflammungsverzögerung. Wenn auf der anderen Seite die Menge an Polycarbonat in einem Überschuß von 96 Gewichts-% vorliegt, hat die Harzzusammensetzung eine geringe Schlagfestigkeit.

#### (B) Phosphorverbindung

Die Phosphorverbindung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch die allgemeine Formel (I) dargestellt:



wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl oder alkylsubstituiertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -Aryl sind und  $n$  0 bis 5 ist.

Der durchschnittliche Wert von  $n$  der Phosphorverbindung sollte im Bereich von 0,3 bis 0,8 sein. Daher ist die Phosphorverbindung eine Mischung des Phosphates der allgemeinen Formel (I), bei der  $n$  gleich 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 ist. Wo  $n$  gleich 0 ist, ist die Phosphorverbindung ein monomeres Triphosphat und wo  $n$  gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, ist die Phosphorverbindung oligomeres Triarylphosphat.

Die monomeren Triarylphosphate sind Phosphorverbindungen, bei denen  $n$  in der allgemeinen Formel (I) gleich 0 ist. Beispiele für Triarylphosphate sind Triphenylphosphat, Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphat, Tri(4-methylphenyl)phosphat, Tricresylphosphat, Diphenyl-2-ethylcresylphosphat, Diphenylcresylphosphat, Tri(isopropylphenyl)phosphat, Trixylenylphosphat, Xylenyldiphenylphosphat, etc.

Wenn die monomeren Triarylphosphate mit  $n = 0$  allein in der Harzzusammensetzung verwendet werden, kann ein Juicingphänomen während des Verfahrens zur Herstellung von Formteilen auftreten, weil die monomeren Triarylphosphate bei etwa 200°C oder höher flüchtig sind. Wenn eine Mischung aus Phosphorverbindungen mit einem durchschnittlichen  $n$  von 1,2 oder höher in der Harzzusammensetzung verwendet wird, kann das Juicingphänomen verbessert werden, aber die Entflammungsverzögerung und die physikalischen Eigenschaften verschlechtern sich. Die Phosphorverbindungen mit dem durchschnittlichen  $n$  von 0,3 bis 0,8 können bevorzugt bei dieser Erfindung verwendet werden, um sowohl die physikalischen Eigenschaften als auch die Entflammungsverzögerung der Harzzusammensetzungen zu verbessern.

Um zu erreichen, daß der bei den Phosphorverbindungen durchschnittliche  $n$  im Bereich von 0,3 bis 0,8 liegt, bestehen die Phosphorverbindungen aus 30 bis 60 Gewichts-% monomeren Triacrylphosphonaten und 70 bis 40 Gewichts-% Triacrylphosphaten.

Es kann ein synthetisches oligomeres Triarylphosphat hergestellt werden, bei dem das durchschnittliche  $n$  des synthetischen oligomeren Triarylphosphats 0,3 bis 0,8 ist, das bei dieser Erfindung verwendet werden kann. Das synthetische oligomere Triarylphosphat wird durch die Zugabe von Phenol, Resorcinol und Dichlormagnesium zu Benzol, das Erhitzen der Lösung und dem Eintropfen von Trichlorphosphinoxid in die Lösung hergestellt. Das synthetische oligomere Triarylphosphat mit dem durchschnittlichen  $n$  von 0,3 bis 0,8 wird aus der erhaltenen Lösung extrahiert. Die Phosphorverbindung wird in einer Menge von 5 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes verwendet.

#### (C) Perfluoralkanpolymer

Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung schließen ein Perfluoralkanpolymer ein. Beispiele des Perfluoralkanpolymers sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Copolymer aus Polytetrafluorethylen und Polyvinylidenfluorid, Copolymer aus Tetrafluorethylen und Fluoralkylvinylether und Copolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen. Wenigstens eines der Perfluoralkanpolymere kann für die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen verwendet werden. Das Perfluoralkanpolymer erniedrigt den Schmelzfluß des feuerfesten thermoplastischen Harzes während des Ver-

brennens durch Bildung eines fibrillären Netzwerkes in dem Harz und erhöht die Schrumpfung des Harzes, wobei das Tröpfeln des geschmolzenen Harzes während der Verbrennung verhindert wird. Das Perfluoralkanpolymer kann vorzugsweise in Form eines Pulvers verwendet werden, damit es einheitlich in einer feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzung dispergiert und gemischt ist. Polytetrafluorethylen mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 µm ist handelsüblich für diese Erfindung erhältlich. 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile eines Perfluoralkanpolymers pro 100 Gewichtsteile des Basisharzes werden gemischt. 5

Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen können außerdem Zusatzmittel wie anorganische Füllmittel, Hitzestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Oxidationsinhibitoren, Pigmente und/oder Farbstoffe in Abhängigkeit von der speziellen Verwendung enthalten. Beispiele anorganischer Füllmittel sind Asbest, Glasfasern, Talk oder Keramik. Die anderen Zusatzmittel sind handelsüblich für den Fachmann in diesem technischen Gebiet erhältlich. Die Zusatzmittel können mit einer Harzzusammensetzung in einer Menge von bis zu 30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes vermischt werden. 10

Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen werden durch Vermischen eines Basisharzes, einer Phosphorverbindung und einem Perfluoralkanpolymers in einem herkömmlichen Mixer hergestellt. Ein Zusatzmittel kann in dieser Mischung enthalten sein. Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen werden in einer Form von Pellets durch Extrusion der Mischung mit einem herkömmlichen Extruder hergestellt. 15

Die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen bewirke, daß bei den Zusammensetzungen während der Verbrennung giftige Gase verhindert werden und weisen eine gute Verbindung von Hitzebeständigkeit, dem Verhindern von Juicingphänomen, Verarbeitbarkeit, Erscheinungsbild und Entflammungsverzögerung auf. 20

Gemäß den Transmissionelektrenmikrophotographien zeigen die Harzzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine einheitliche Dispersion von Partikeln auf, ohne daß Agglomerationen bewirkt werden.

Die Erfindung wird noch besser unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele verstanden werden, die zum Zwecke der Veranschaulichung und nicht in irgendeiner Weise den Umfang der vorliegenden Erfindung, wie sie in den beigefügten Ansprüchen definiert ist, einschränken sollen. 25

#### Beispiele

Die Komponenten mit denen die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen in den Beispielen 1 bis 2 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 hergestellt werden, sind die folgenden: 30

#### (A) Basisharz

#### (a<sub>1</sub>) Polycarbonat 35

Es wurde das L-1225L Grad von Teijin, Inc., Japan verwendet.

#### (a<sub>2</sub>) Kernschalen-Typ-ABS-Harz 40

65 Gewichtsteile Butadienlatex als Pulver, 12 Gewichtsteile Styrol, 4 Gewichtsteile Acrylnitril und 150 Gewichtsteile deionisiertes Wasser wurden gemischt und 1,0 Gewichtsteile Harzseife, 0,2 Gewichtsteile Tetranatriumpyrophosphat, 0,4 Gewichtsteile Glukose, 0,006 Gewichtsteile Eisensulfat, 0,25 Gewichtsteile Cumenhydroperoxid und 0,2 Gewichtsteile tertiäres Dodecylmercaptan wurden zu dieser gemischten Lösung hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde über 1 Stunde bei 75°C gehalten. 26 Gewichtsteile Styrol, 8 Gewichtsteile Acrylnitril, 0,25 Gewichtsteile Peroxid und 0,2 Gewichtsteile tertiäres Dodecylmercaptan wurden zu der gemischten Lösung während drei Stunden hinzugegeben, um Kernschalen-Typ-ABS-Harz herzustellen. Zu dem Kernschalen-Typ-ABS-Harz wurden 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugefügt, um Kernschalen-Typ-ABS-Harz in Pulverform herzustellen. 45

#### (a<sub>3</sub>) Hemisphären-Typ-ABS-Harz 50

50 Gewichtsteile Butadienlatex in Pulverform, 36 Gewichtsteile Styrol, 14 Gewichtsteile Acrylnitril und 150 Gewichtsteile deionisiertes Wasser wurden gemischt und 1,0 Gewichtsteil Kaliumoleat, 0,4 Gewichtsteile Cumenhydroperoxid und 0,3 Gewichtsteile eines Aufpfropfmittels wurden zu der gemischten Lösung hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde für 5 Stunden bei 75°C gehalten, um styrolhaltiges Pfcopolymer herzustellen. Zu dem styrolhaltigen Pfcopolymer wurden 0,3 Gewichtsteile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben, um Hemisphären-Typ-ABS-Harz in Pulverform herzustellen. 55

#### (a<sub>4</sub>) SAN-Copolymer 60

70 Gewichtsteile Styrol, 30 Gewichtsteile Acrylnitril und 120 Gewichtsteile deionisiertes Wasser wurden gemischt und 0,2 Gewichtsteile Azobisisobutylnitril und 0,5 Gewichtsteile Trikalziumphosphat wurden zu der gemischten Lösung gegeben. Styrolhaltiges Copolymer wurde durch Suspensionspolymerisation durch Waschen, Wasserentzug und Trocknen des Reaktionsproduktes hergestellt. Styrolhaltiges Copolymer wurde in Pulverform erhalten. 65

## (B) Phosphorverbindung

Triphenylphosphat ( $n = 0$ ): es wurde ein Triphenylphosphat von Daihachi Co., Japan verwendet.

Oligomeres Phosphat ( $n = 1, 4$ ): es wurde CR-733S von Daihachi Co., Japan verwendet.

- 5 Synthetisches oligomeres Phosphat: 114,7 g Phenol, 220 g Resorcinol und 0,2 g Dichlormagnesium wurden zu 100 ml Benzol gegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erhitzt. 82,8 g Trichlorphosphinoxid wurden tropfenweise über 2 Stunden zu der Lösung bei einer Temperatur von 70°C gegeben. Die erhaltene Lösung wurde bei 120°C über 3 Stunden gerührt, bis kein Chlorwasserstoff mehr freigesetzt wurde. Das Lösungsmittel und Verunreinigungen wurden aus der Lösung extrahiert, um so synthetisches oligomeres Phosphat bei Raumtemperatur als Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -10°C und mit  $n$  von 0,6 in der allgemeinen Formel (I) herzustellen.

## (C) Perfluoralkanpolymer

Es wurde Teflon (Warenname) 7AJ von Dupont Inc. USA verwendet.

Beispiele 1 bis 2 und Vergleichsbeispiele 1 bis 6

- Die Zusammensetzungen jeder Komponente, die in den Beispielen 1 bis 2 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 verwendet wird, sind in Tabelle 1 gezeigt. Weder ein Hemisphären-Typ-ABS noch ein SAN wurden in den Beispielen 1 bis 2 verwendet, aber ein Hemisphären-Typ-ABS wurde nur in den Vergleichsbeispielen 1 bis 2 und sowohl Hemisphären-Typ-ABS und ein SAN wurden in den Vergleichsbeispielen 3 bis 6 verwendet.

Bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die feuerfesten thermoplastischen Harzzusammensetzungen in Form von Pellets extrudiert. Und die Harzpellets wurden zu Testmustern geformt.

Tabelle 1

		Beispiele		Vergleichsbeispiele					
		1	2	1	2	3	4	5	6
(A)	(a <sub>1</sub> ) Polycarbonat	90	90	90	90	90	90	90	90
	(a <sub>2</sub> ) Kernschalen-Typ-ABS	10	10	-	-	-	-	-	-
	(a <sub>3</sub> ) Hemisphären-Typ-ABS	-	-	10	10	6	6	6	6
	(a <sub>4</sub> ) SAN-Copolymer	-	-	-	-	4	4	4	4
(B)	Triphenylphosphat ( $n=0$ )	-	-	-	-	-	-	9	9
	oligomeres Phosphat ( $n=1,4$ )	-	-	-	-	9	9	-	-
	oligomeres Phosphat ( $n=1,6$ )	9	9	9	9	-	-	-	-
(C)	Perfluoralkanpolymer	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Formtemperatur (°C)		240	270	240	270	240	270	240	270

Alle Zahlenangaben außer den Temperaturen beim Formen sind in Gramm angegeben.

- Für die Testmuster gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Entflammungsverzögerung, Schlagfestigkeit und Hitzbeständigkeit gemessen und Juicingphänomen und Agglomerationen wurden beobachtet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Fig. 1 bis 6 zeigen die Transmissionselektronenmikrophotographien der Harzzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 4. Die Beispiele 1 bis 2 zeigen keine Agglomerationen der Partikel der Harzzusammensetzungen. Die Vergleichsbeispiele 3 bis 4 zeigen Agglomerationen. Es wird angenommen, daß das ABS-Harz mit SAN-Harz agglomeriert. Die Vergleichsbeispiele 1 bis 2 zeigen eine schwache oder starke Agglomeration. Es wird angenommen, daß die Agglomeration von den Bedingungen des Verfahrens zum Herstellen von Formteilen, zum Beispiel der Temperatur des Formens, abhängt. Dieser Anmeldung sind die Transmissionselektronenmikrophotographien für die Vergleichsbeispiele 5 bis 6 nicht beigefügt. Es sieht jedoch so aus, daß die Agglomerationen in den Vergleichsbeispielen 5 bis 6 von der Dicke der geformten Artikel und den Bedingungen beim Formen abhängen.

Tabelle 2

	Beispiele		Vergleichsbeispiele					
	1	2	1	2	3	4	5	6
UL 94(1/16") <sup>1</sup>	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0
Schlagfestigkeit (1/4") <sup>2</sup>	33	34	34	16	12	11	36	19
Schlagfestigkeit (1/8") <sup>2</sup>	62	60	60	55	47	19	62	54
Hitzestabilität (VST) <sup>3</sup>	105	-	104	-	108	102	102	-
Juicing <sup>4</sup>	x	x	x	x	x	x	○	○
Agglomeration <sup>5</sup>	x	x	x	△	△	○	x	△
	Fig.1	Fig.2	Fig.3	Fig.4	Fig.5	Fig.6		

## Anmerkung:

1: UL94(1/16") wurde gemäß UL 94 VB getestet.

2: Schlagfestigkeit (kgf·cm/cm) wurde gemäß ASTM D256 getestet.

3: Hitzestabilität wurde gemäß ASTM D306 getestet.

4: Juicing wurde mit einem optischen Mikroskop, nachdem die Muster für 24 Stunden bei 80°C gehalten wurden, beobachtet.

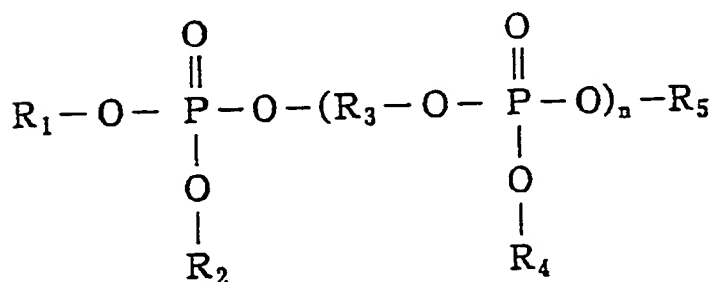
(x: Juicing wurde nicht beobachtet, O: Juicing wurde beobachtet, △: Juicing wurde in Abhängigkeit von den Bedingungen des Formens beobachtet.)

5: Agglomerationen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop beobachtet. (x: Agglomerationen wurden nicht beobachtet, O: Agglomerationen wurden beobachtet, △:

Agglomerationen wurden in Abhängigkeit von den Bedingungen des Formens und der Dicke der geformten Artikel beobachtet.)

## Patentansprüche

1. Feuerfeste thermoplastische Harzzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie  
 (A) ein Basisharz bestehend aus (a<sub>1</sub>) 80 bis 96 Gewichts-% eines thermoplastischen, halogenfreien Polycarbonats und (a<sub>2</sub>) 20 bis 4 Gewichts-% eines Kernschalen-Typ-ABS-Harz;  
 (B) 5 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Basisharzes (A) einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel



bei der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl oder alkylsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Aryl sind und n gleich 1 bis 5 ist und wobei der durchschnittliche n-Wert der Phosphorverbindung etwa 0,3 bis 0,8 beträgt; und

(C) 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Basisharzes (A) eines Perfluoralkanpolymers umfaßt.

2. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kernschalen-Typ-ABS-Harz durch Aufpfropfen von 25 bis 45 Gewichts-% Styrol und 10 bis 15 Gewichts-% Acrylni-

tril auf 45 bis 60 Gewichts-% Butadienkautschuk, erhalten wird.

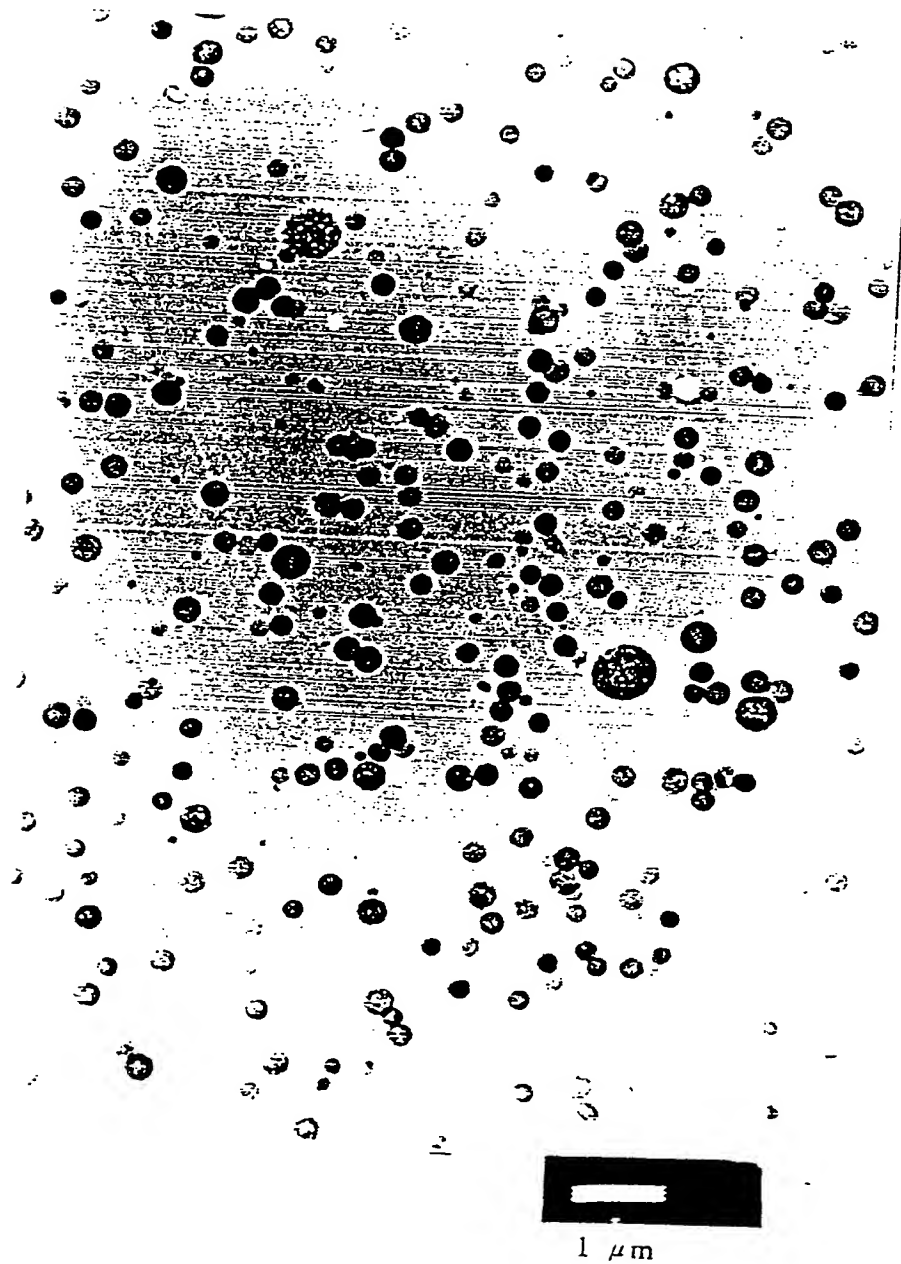
3. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernschalen-Typ-ABS-Harz einen Pdropindex von 40 oder mehr und einen Gelgehalt von 70 Gewichts-% oder mehr aufweist, wenn das ABS-Harz in Aceton gelöst ist.

4. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Perfluoralkanpolymer aus der Gruppe, passend Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Copolymer aus Tetrafluorethylen und Vinylidenfluorid, Copolymer aus Tetrafluorethylen und Fluoralkylvinylether und Copolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, ausgewählt wird.

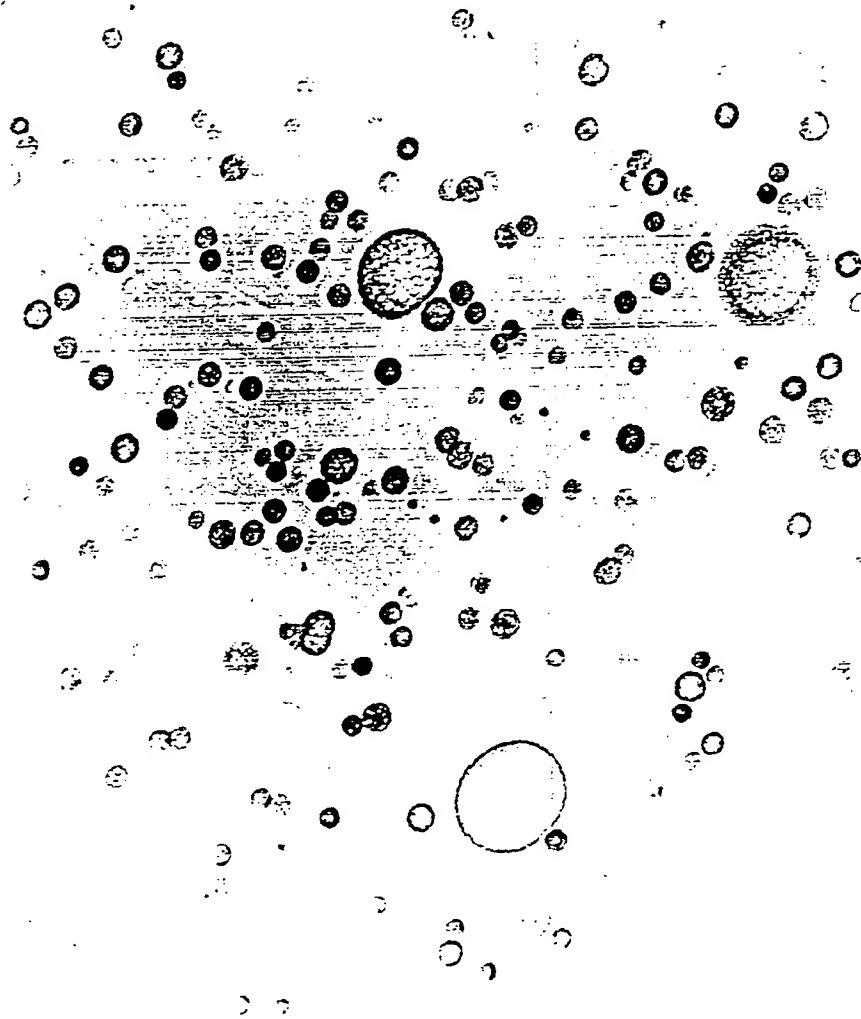
5. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzzusammensetzung außerdem anorganische Füllmittel, Hitzestabilisatoren, Oxidationsinhibitoren, Lichtstabilisatoren, Pigmente und/oder Farbstoffe enthält.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

*Fig. 1*

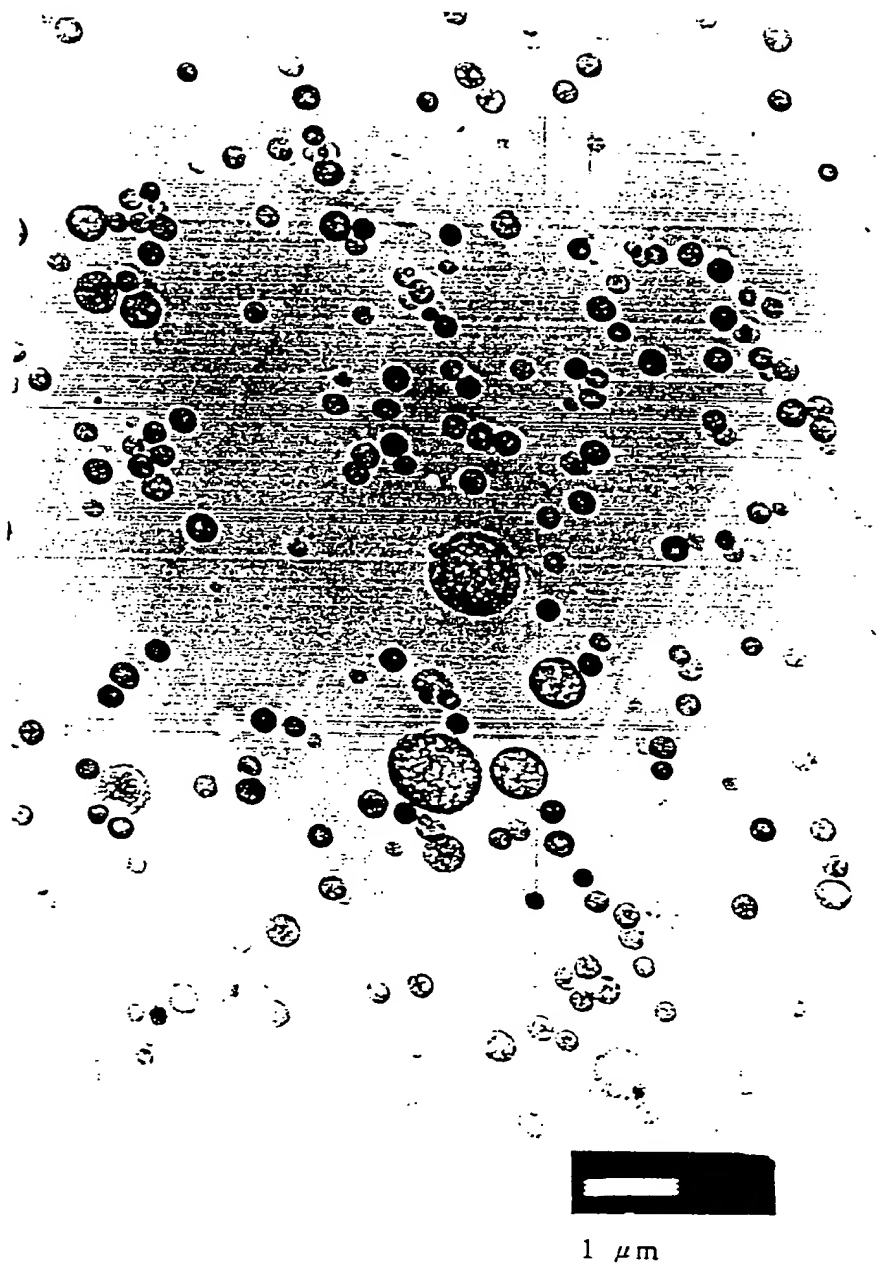


*Fig. 2*

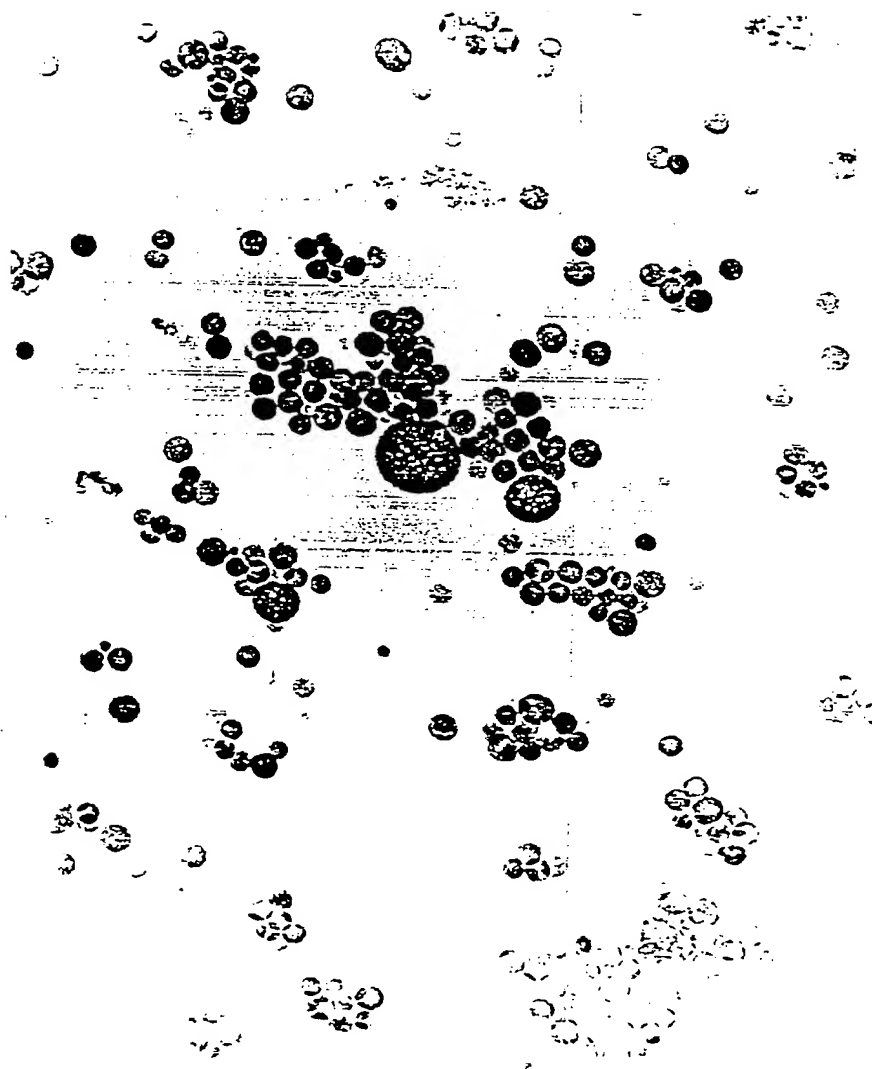


1  $\mu$ m

*Fig. 3*

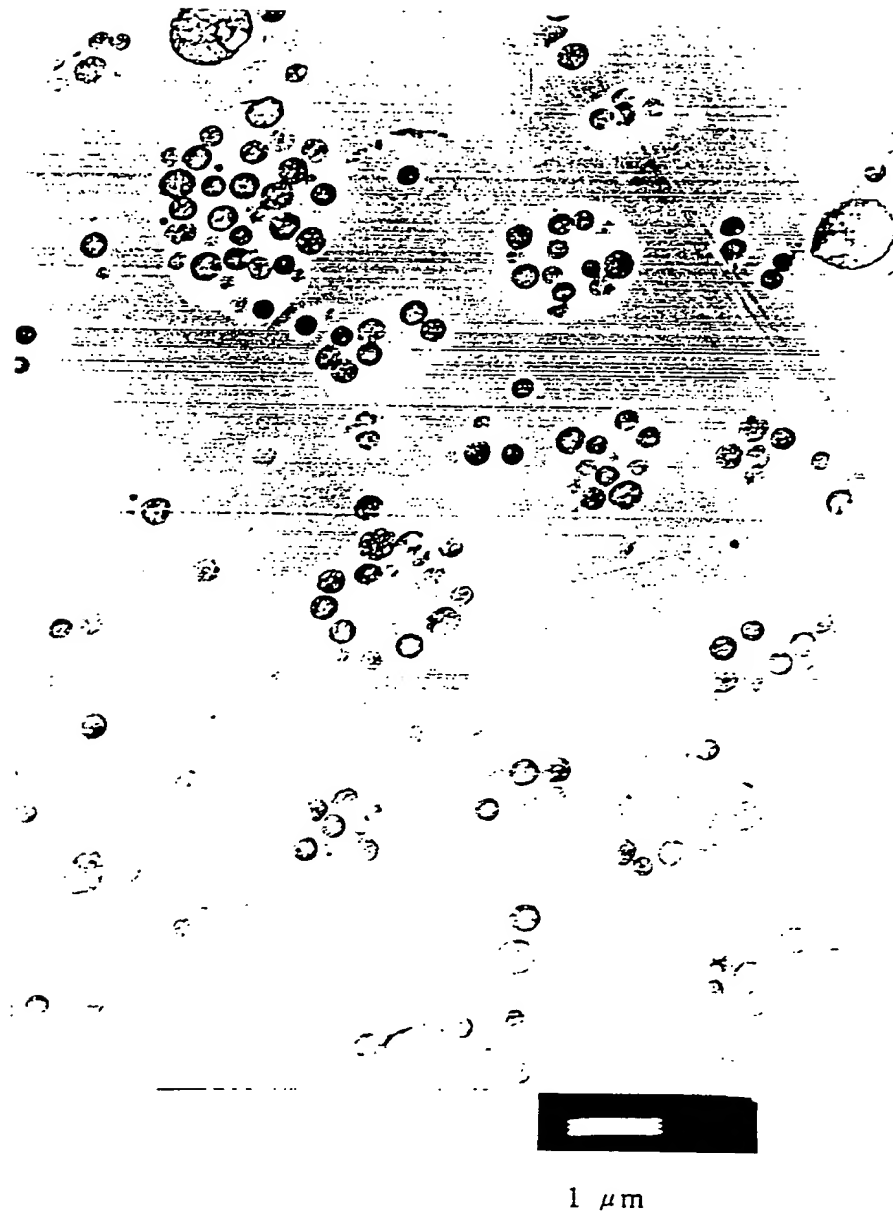


*Fig. 4*



1  $\mu\text{m}$

*Fig. 5*



*Fig. 6*

